



TITLE:

化学反応の動力学とカオス(複雑な多谷ポテンシャルエネルギー面上で生起する動力学的諸問題-力学的決定性と統計性の中間領域を探る(第2回)-,研究会報告)

AUTHOR(S):

戸田, 幹人

CITATION:

戸田, 幹人. 化学反応の動力学とカオス(複雑な多谷ポテンシャルエネルギー面上で生起する動力学的諸問題-力学的決定性と統計性の中間領域を探る(第2回)-,研究会報告). 物性研究 2002, 78(4): 427-434

ISSUE DATE:

2002-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97259>

RIGHT:

化学反応の動力学とカオス

戸田 幹人 (Mikito Toda)

630-8506 奈良市北魚屋西町 奈良女子大学理学部物理科学科

e-mail : toda@ki-rin.phys.nara-wu.ac.jp

1 はじめに

化学反応とは、多自由度非可積分系の量子現象である。このことから、反応動力学の問題群が、多自由度ハミルトン系のカオス、カオス系における量子古典対応、力学（特に量子力学）と統計力学の関係、という三つの課題と接点を持っている事がすぐわかる。本稿では、この中で特に、多自由度ハミルトン系のカオスと関連する論点を議論する [1][2]。

2 統計的反応論

この章では、あとの議論の前提として、従来の反応過程論における諸仮定を整理する。

図 1 に示したのは、気相中の化学反応における、統計的な反応論の論理構成の模式図である。統計的な反応論の論理構成は、図に示すように二段構えになっている。まず第 1 の段階は、反応に関与する分子達が出会う過程である。図 1(a) に示すように分子達は、空間中をランダムに動き回り、それらが出会う過程は完全に確率的である。従って、たとえば



という反応では、マクロな反応係数 K は、分子 A 、 B の濃度 $[A]$ 、 $[B]$ に比例し、

$$K \propto [A] * [B] \quad (2)$$

と表される。この比例係数を k とする。 k はミクロな反応係数であり、図 1(b) に示す過程、即ち、分子 A と B が出会った後、それらを構成する核子が組み変わって C と D となり、分かれていくダイナミックスを特徴付ける。

反応過程論では、図 1(b) に示す過程を「単分子反応論」と呼んでいる。その意味は、気相中の反応過程では明らかなように、分子 A と B が出会った後の過程を、一つの孤立系のダイナミックスとして考え、ミクロな反応係数 k を、この孤立系のダイナミックスから求めるようにするものである。この問題設定から明白なように、「単分子反応論」は、高自由度ハミルトン系のカオス、および、そこでの量子古典対応の問題と密接に関わってくる。

この時、統計的反応論では次のように考える。図 1(b) に示す様に、 C と D の距離 r を、反応過程の進み具合を表す座標と考え、「反応座標」と呼ぶ。この時、 C と D の結合を切るには、一般にエネルギーが必要である。従って、 $A + B \rightarrow C + D$ で示した反応が起るには、反応座標 r にエネルギーが集まらなければならない。この状況を、 r を横軸、 r のポテンシャルエネルギー V を

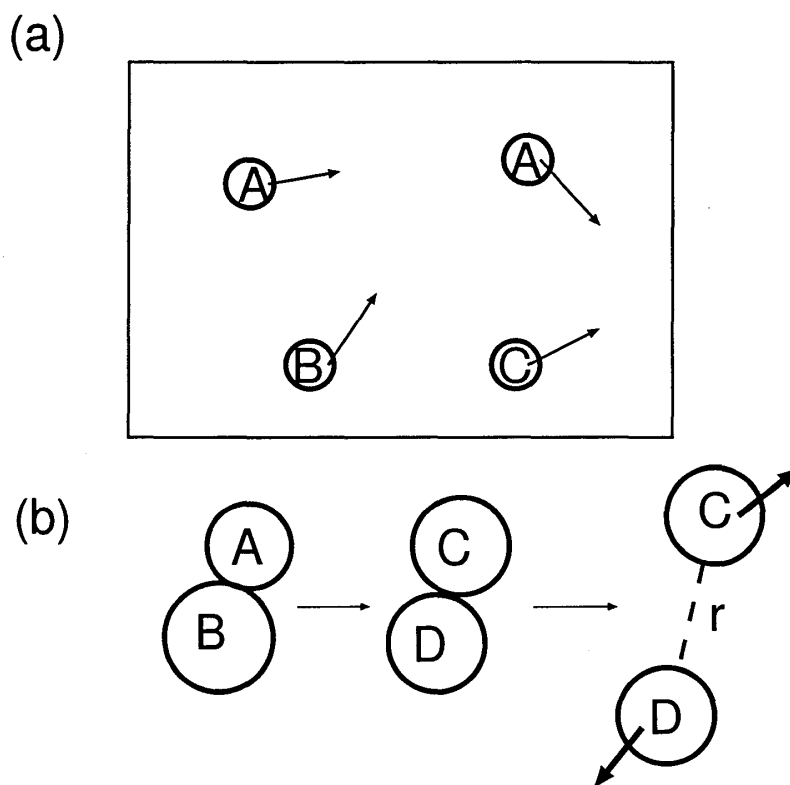


図 1: 化学反応過程の模式図

- (a) 反応に関与する分子が、ランダムに出会う。
 (b) 出会った分子達が組み替わり、反応に至る。

縦軸に、模式的に描いたものが図 2 である。図 2 において、 r のポテンシャルの山の頂点が、この反応過程のエネルギー障壁であり、「遷移状態」と呼ばれる。

図 2 において、ポテンシャルの井戸の中におけるダイナミックスが、図 1(b) の前半に示した過程、即ち、分子 A と B が出会った後、それらを構成する核子が組み変わって C と D となる過程に相当する。統計的反応論では、この過程はエルゴード的であると仮定する。この時、全系に対して等重律の仮定を適用することができる。さらに、全系の中で、反応座標を「小さな部分系」と考え、それ以外の自由度との間の相互作用が小さいと仮定すれば、正準分布を導出する標準的な方法が適用できる。このようにすると、反応座標のエネルギー分布は $\exp(-E/k_B T)$ で与えられる。ここで、 E は反応座標のエネルギー、 k_B は Boltzmann 定数、 T は反応座標以外の自由度の温度である。

上に説明した統計的反応論の諸前提を、特徴的な時間スケールを用いて述べておこう。分子 A と B が出会ってから反応が起るまでの時間スケールを、反応時間 t_R で表し、分子 A と B が出会って形成される全系が、等エネルギー面をエルゴード的に訪問するのに要する時間を、エルゴード時間 t_{er} で表すとしよう。この時、統計的反応論の前提は、

$$t_R \gg t_{er} \quad (3)$$

と書く事ができる。言い換えれば、この系は、反応が起るまでの間に、相空間における等エネルギー面を隈無く訪れている。この条件の必要性は、反応過程が対象としている系の相空間が、言

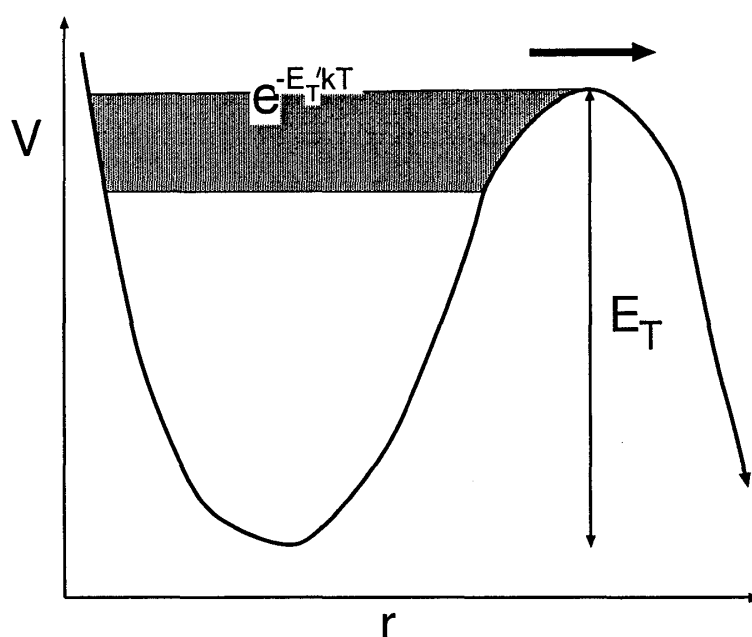


図 2: 統計的反応論の模式図

うなれば「開いた相空間」である事、即ち、「反応」という出口があるという事と関係している。これは、「開いた相空間」に対して、「閉じた相空間」を前提とした統計力学を適応できるための条件なのである。

3 法双曲的不変多様体

近年の実験的研究の進展は、統計的反応論の諸前提を、具体的な反応過程において検証する段階に来ている。その中で、統計的反応論ではエルゴード的と仮定されてきた、ポテンシャル井戸の中のダイナミクスに対して、ハミルトン系のカオスの研究成果を応用しようという動きが出てきた [3]。しかし、これらの一連の試みは、2 自由度系の特殊性に全面的に依存しており、3 自由度以上の系への拡張はできない [4]。従って、あらためて、高自由度系のカオスの研究の発展と、その成果の反応過程論への応用が必要である。

その中で、従来の反応過程論における「遷移状態」の概念の拡張のために、法双曲的不変多様体の考えが有用だろうという提案が Wiggins によってなされた [5]。その模式図を図 3 に示す。

図 3 において、ポテンシャルの山の上に描かれているのは、反応座標以外の自由度の運動である。ポテンシャルの頂上近傍では、反応座標とそれ以外の自由度は分離しているので [6]、反応座標以外の自由度から構成される不変多様体を考えることができる。これが、「法双曲的」と呼ばれるのは、不変多様体の法線方向の不安定性が、接線方向の不安定性よりはるかに強い、という意味である。これは、次のように考えれば理解できる。ポテンシャルの頂上の少し上における運動を考えると、反応座標以外の運動は、調和振動子の集まりと考えることができよう。図 3 において、ポテンシャルの頂上の上に描かれているトーラスは、この運動を示す。この時、反応座標方向は不安定なので、このトーラスは双曲的トーラスとなっている。ポテンシャルの頂上において、さらに上の運動を考えると、反応座標以外の自由度の間の相互作用によって、トーラスが崩壊し

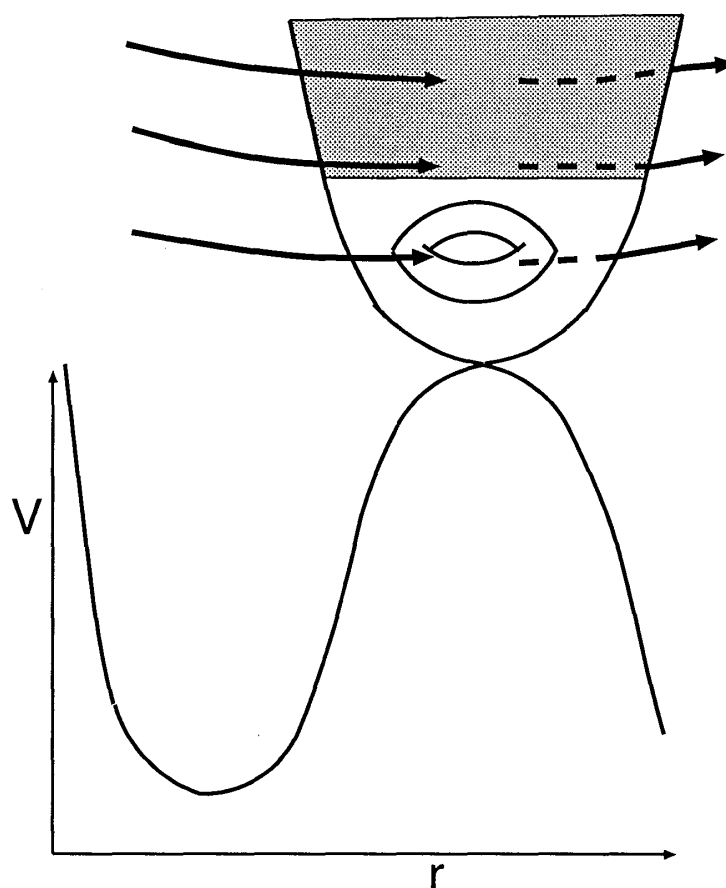


図 3: 遷移状態を法双曲的不変多様体と考える

カオスが発生する。これが、図 3 では、法双曲的不変多様体において塗り潰された領域である。この時、このカオスが弱ければ、双曲的不変多様体はそのまま維持される。ポテンシャルの頂上を、さらに上に行くと、反応座標以外の自由度のカオスの強さが、反応座標方向の不安定性と同程度となり、反応座標方向とそれ以外の自由度の区別は意味がなくなる。即ち、法双曲的不変多様体は存在しなくなる。この法双曲的不変多様体の存在範囲は、クラスターなど有限系の一次相転移における、固相と液相の間領域を力学系の立場で解析する時、重要となるのではないかと予想される。

4 ヘテロクリニック交差の枝分かれ

統計的反応論はもちろんの事、上に述べた法双曲的不変多様体においても、反応過程の解析において、力学系の概念を局所的に用いているという点では同様である。しかし、後で述べるように、たんぱく質の折り畳みや、酵素反応、超分子における機能発現等を力学系の立場から考えるには、相空間をより大域的に解析する必要がある。

相空間の大域的な解析において鍵となるのは、法双曲的不変多様体の安定多様体と不安定多様体の交差である。ここで、この交差の次元を考える。 n 自由度系の相空間の次元は $2n$ であるから、 $2r$ 個の法線方向を持つ法双曲的不変多様体の次元は $2n - 2r$ である。ここで、ハミルトン系のリヤ

ブノフ数が、正と負の対となっている事に注意する。この法双曲的不変多様体の安定多様体と不安定多様体の次元は、それぞれ $2n-r$ である。ここで、二つの法双曲的不変多様体が、それぞれ $2n-r_1$ と $2n-r_2$ の次元を持つとする。この時、これらの多様体から出る安定多様体と不安定多様体の間の交差の次元は、 $2n-r_1-r_2-1$ である。ここで、交差が等エネルギー面上にある事を考慮した。この次元の内、一つは軌道の方角を向いているので、ポアンカレ断面を取れば、交差軌道の特徴付ける次元は $2n-r_1-r_2-2$ である。これから、 $n \geq 3$ の時、交差そのものが空間的な広がりを持っていることが分かる。この時、或る一つの法双曲的不変多様体から出る交差軌道を連続的に動かしていくと、交差に枝分かれが生じ、異なる法双曲的不変多様体につながる交差軌道に変化する可能性がある事が予想される。実際、このことは、三原子系のダイナミックスで確かめられている [7]。

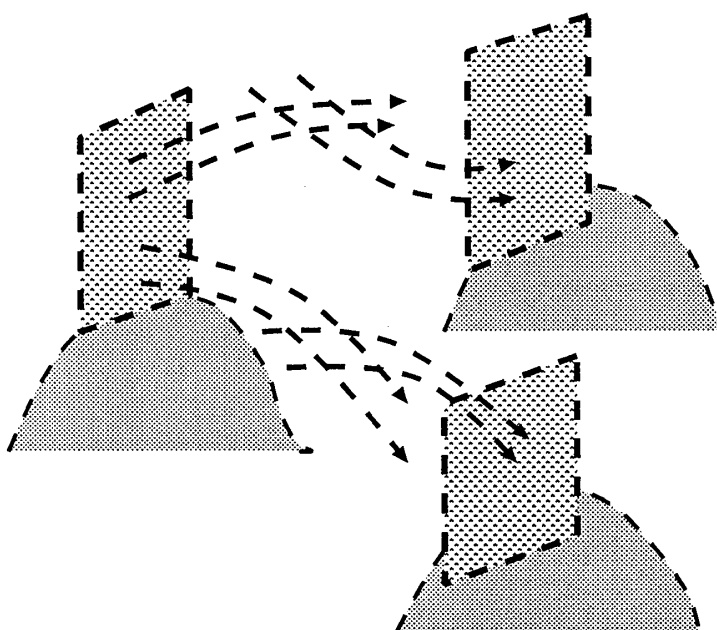


図 4: 複数の法双曲的多様体の間をつなぐ交差の枝分かれ

以上に素描した、枝分かれのある交差を模式的に描いたのが図 4 である。ここで、個々の遷移状態上にある法双曲的不変多様体は、その安定多様体と不安定多様体の間の、枝分かれのある交差によって、ネットワーク上に結び付いている。なお、この図で示してあるのは、エネルギー障壁としての遷移状態の間の交差なので、上の議論において常に $r=1$ である。しかし、交差の議論において明らかなように、法双曲的多様体の間の交差は、異なる次元を持つ多様体の間でも可能である。これは、反応障壁という概念を、従来の「反応座標方向のエネルギー障壁」という見方から、より一般的な概念に拡張する必要性を示している。たとえば、従来「エネルギー障壁」と対比的に用いられてきた「エントロピー障壁」も含めて、力学系の立場から統一的な議論ができる可能性を意味する。このことを含め将来的な展望として、次の節で、「反応過程における動的相関」の問題を議論しよう。

5 反応過程における動的相関

たんぱく質の折り畳みや、酵素反応、超分子における機能発現等を、力学系の立場から考える時、これらは、多谷ポテンシャル上のダイナミックスとして、まとめる事ができる。ここで、「多谷ポテンシャル」という事を強調する理由を明らかにしておこう。上記の一連の現象では、反応過程が分子の変形などを伴っている。従って、反応座標が定義できるとしても、それは集団的自由度である。しかも、関与する相互作用が、水素結合やファンデルワールス力など、共有結合と比べて弱い相互作用であり、共有結合を切る場合に比べて、エネルギー障壁の低いポテンシャルの山を、複数個越えていく過程である。これが、「多谷ポテンシャル」という意味である。この時、個々のエネルギー障壁を越えていく過程が、完全に統計的ならば、たとえば、たんぱく質が折り畳むのに、宇宙の寿命よりも長い時間がかかってしまうであろう。これは、Lethentalのパラドックスとして知られている。これから次のような推測ができよう。即ち、分子レベルにおける反応過程では、複数のポテンシャルの山を越えていく過程の間に、力学的な相関があるのではないか。これらの力学的相関の有無が、生体内化学反応における効率に、重要な役割を演じているのではないか。

今の段階では、このような考えは純然たる推測でしかないが、力学系の立場から反応過程論を再構成しようとする時、大きな目標とすべき課題である。

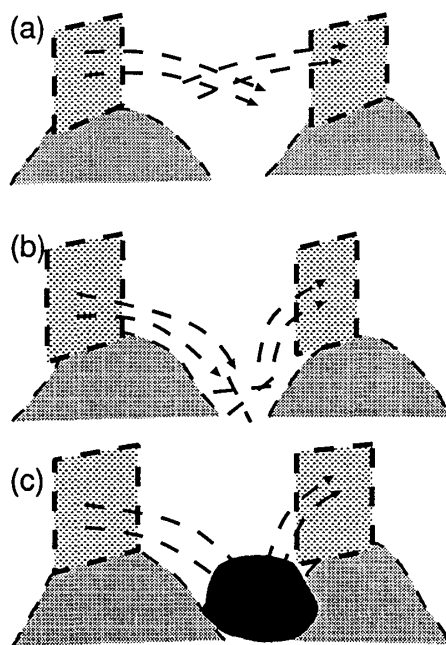


図 5: 法双曲的多様体間の動的相関の有無を示す模式図

- (a) 直接的なヘテロクリニック交差が存在する場合、動的相関が強い。
- (b) 直接的な交差は存在しないが、ポテンシャル井戸における Arnold の網の目が疎である場合、弱い動的相関が存在する。
- (c) 直接的な交差が存在せず、ポテンシャル井戸における Arnold の網の目が密である場合、動的相関は無い。この場合、統計的反応論が成り立つ。

そのための第一歩として、反応障壁の概念を、「反応座標方向のエネルギー障壁」という見方と、「エントロピー障壁」という見方を含めて、統一的にとらえる事を考えよう。そのためには、ポテンシャルの鞍点の間を結ぶヘテロクリニック交差のみではなく、ポテンシャルの鞍点と、ポテンシャルの井戸内にある法双曲的不変多様体の間を結ぶヘテロクリニック交差をも考える必要がある。ポテンシャル井戸内の法双曲的不変多様体は、非線型共鳴の成す Arnold の網の目の作り出す双曲的な共鳴トーラス等に相当すると考えられるが、現時点ではほとんど研究が成されていない。

これら高次元における Arnold の網の目の構造を含めて、法双曲的不変多様体とのヘテロクリニック交差が示すであろう、力学的な相関のメカニズムの概念図を、図 5 に示した。

ここで、図 5(a) は、二つの法双曲的不変多様体の間に直接的なヘテロクリニック交差がある場合である。この時には、二つのポテンシャルの山を越える過程の間に、強い動的相関がある。図 5(b) は、二つの法双曲的不変多様体の間に直接の交差がなく、それぞれの安定多様体と不安定多様体は、ポテンシャル井戸内における Arnold の網の目の双曲的な共鳴トーラスに漸近する。しかしこの時、Arnold の網の目が疎であるならば、力学的相関は、完全には失われることが無い。これは、動的相関が弱いながら存在する場合である。最後に、図 5(c) は、二つの法双曲的不変多様体の間に直接の交差がなく、しかも、Arnold の網の目が密な場合である。この時は、二つの山を越える過程は、完全に統計的である。上記の概念図において、ポテンシャル井戸内における Arnold の網の目の粗密が、いわゆる「エントロピー障壁」の実質であると推測される。

以上に素描してきた議論はすべて古典論であるが、不変多様体上のダイナミックスの量子化の問題も興味深い。法双曲的不変多様体の安定多様体、不安定多様体上のダイナミックスは集団運動であるから、これは、量子系における部分的な集団運動の取り出しと、その量子化を意味する。これが、量子系における集団運動の生成と崩壊に対して、手がかりを与えないであろうか。

6 構造不安定性が機能を生み出す

前の節で模式図を示したのは、単分子反応における相空間構造を念頭においていた。生体反応における機能という立場から興味があるのは、この相空間構造が、周囲の分子集団の影響の下で、どのような変化をこうむるか、という問題である。例えば、周囲にある分子集団が A であった場合には、図 5(a) のようであった相空間構造が、別の分子集団 B が周囲にあるときには、図 5(b) または図 5(c) に示されるような相空間構造に変化したとしよう。これは、周囲にある分子集団が A であるか B であるかに応じて、考えている反応の効率が大きく変化する可能性を示している。言い換えれば、考えている反応過程は、周囲にある分子集団が A であるか B であるかを「識別」している事になる。

このように、相空間構造の枝分かれの仕方が、系の外界に応じて分岐を起すとき、このメカニズムを利用して、反応過程の変化を「機能発現」に結び付ける可能性が開ける。あるいは、「構造不安定な力学系が、機能発現を担う」と言っても良い。もちろん、すべての構造不安定性が重要なのではなく、「どのような構造不安定性が、どのような機能を生み出すのか」という、相空間構造のデザインの問題が鍵であると言える。このような相空間構造のデザインの解析を通じて、この力学的な相関の強弱を理解し、さらにはコントロールすることが可能にならないであろうか。

従来、数学者たちの行う力学系の研究は、「構造安定性」を重視し、双曲的な構造を持つ力学系に重点を置いてきた。これは、非双曲的な力学系の研究が数学的に困難を極める、という事があったにせよ、「構造安定性」の概念が（あるいは、その Smale 流の定式化が）邪魔をしてきたとも言える。しかし、自然現象を対象とする者達の立場からは、このような立場からの「一般性」の特徴付けは、むしろ特殊なのだ [8]。ここで示唆してきた様に、「構造不安定」な力学系の中に、反応

過程にとって重要なメカニズムが潜んでいるとするならば、我々は、そのような力学系の研究にこそ、向かっていくべきであろう。

7 最後に

本稿では、今後の展望に向けた概念的な話に終始したが、ここで述べたプログラムを実行するには、法双曲的不変多様体から出る安定多様体、不安定多様体の解析が必要不可欠である。今、そのような方向に向け、具体的な研究が進みつつある。その結果は、近い将来に公表できるであろう。

高次元ハミルトン系の相空間構造の研究は、まだ、始まったとすら言えない段階にある。しかしながら、この間の遅々たる研究の歩みは、ここで述べた程度の推測を語れる程度にはなっている。この中で筆者が強調したいのは、高次元ハミルトン系のカオスの多彩さである。このような多彩さをとらえること無くして、統計力学の基礎を語ることはできない。最近、リャプノフ数などの情報から、散逸の起源を語れるかのような議論が横行しているが、高次元ハミルトン系のダイナミックスの奥深さを考えれば、そのような議論の浅薄さがすぐ理解されよう。

参考文献

- [1] M.Toda, Dynamics of chemical reactions and chaos, Adv.Chem.Phys., Vol.123 (2002) p153.
- [2] 化学反応の動力学とカオス、物性研究 , Vol.74(2000) p597.
- [3] M.J.Davis and S.K.Gray, Unimolecular Reactions and Phase Space Bottleneck, J.Chem.Phys.,Vol,84 (1986) p5389.
- [4] R.E.Gillilan and G.S.Ezra, Transport and Turnstiles in Multidimensional Hamiltonian Mappings for Unimolecular Fragmentation: Application to van der Waals Predissociation, J.Chem.Phys.,Vol.94 (1991) p2648.
- [5] S.Wiggins, On the Geometry of Transport in Phase space 1: Transport in k -degrees of freedom Hamiltonian Systems, $2 \leq k < \infty$, Physica D44 (1990) p471.
- [6] T.Komatsuzaki and M. Nagaoka, Study on "Regularity" of the Barrier Recrossing Motion, J.Chem.Phys. Vol.105 (1996) p10838.
- [7] M.Toda. Crisis in Chaotic Scattering of a Highly Excited van der Waals Complex, Phys.Rev.Lett.,Vol.74 (1995) p2670.
- [8] 首藤 啓、研究会「化学反応に特徴的な非平衡非定常現象の解明」におけるパネル討論での問題提起、2002年3月、分子科学研究所。